



Les matériaux silico-calcaires : substitution de la chaux éteinte par le laitier granulé de haut fourneau

Nourredine Arabi, Laurent Molez

► To cite this version:

Nourredine Arabi, Laurent Molez. Les matériaux silico-calcaires : substitution de la chaux éteinte par le laitier granulé de haut fourneau. 2e Conférence Internationale Francophone Nouveau Matériaux et Durabilité (NoMaD 2015) , Nov 2015, Douai, France. hal-01366507

HAL Id: hal-01366507

<https://hal.science/hal-01366507>

Submitted on 15 Sep 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Douai, France
5-6 Novembre 2015

LES MATÉRIAUX SILICO-CALCAIRES : SUBSTITUTION DE LA CHAUX ÉTEINTE PAR LE LAITIER GRANULÉ DE HAUT FOURNEAU

ARABI Nourredine^A, MOLEZ Laurent^B

A Laboratoire Matériaux Géomatériaux et Environnement, Université Badji Mokhtar-Annaba, BP 12
Annaba 23000, Algérie

B Laboratoire GCGM, INSA de Rennes 20, Avenue des Buttes de Coësmes, Rennes Cedex 7, France

RESUMÉ : La construction durable et une meilleure prise de l'impact énergétique des bâtiments sont liées aux matériaux qui les composent. En maçonnerie, les matériaux les plus utilisés en général sont fabriqués à partir de ressources naturelles. Face au manque de tels matériaux, il est impératif de les substituer par d'autres matériaux alternatifs.

Dans cette étude, une substitution au fur et à mesure de la chaux éteinte par le laitier granulé de haut fourneau produit en Algérie est envisagée. Ce nouveau liant est mis au point en vue de la fabrication de matériaux silico-calcaires.

La finesse de mouture du laitier granulé broyé et la pression de traitement thermique dans un autoclave sous conditions de vapeur saturante, sont suivies comme paramètres d'influence sur la résistance mécanique. Les résultats obtenus font apparaître une baisse de la résistance à la compression à la suite de la substitution. Les produits de réaction sont composés essentiellement de tobermorite (dite à 11Å) et de xonotlite. L'augmentation de la température d'autoclavage favorise la formation de la xonotlite aux dépens de la tobermorite. Les raies de diffraction des rayons X de ces phases sont très faibles, difficilement visibles, les phases nouvelles sont masquées par la présence du quartz. Leurs intensités croissent avec la présence de laitier granulé. Ceci laisse penser que le laitier est plus réactif avec la chaux que le quartz. Par contre, les observations au microscope électronique permettent de mieux apprécier ces cristallites. Par sa composition de structure amorphe, le laitier granulé ne dégage pas de nouvelles phases d'hydrates distinctes.

MOTS CLES : Briques silico-calcaires; laitier de haut fourneau; autoclavage

1. INTRODUCTION

La construction durable et une meilleure prise en compte de l'impact énergétique du bâti sont liées aux matériaux qui les composent. Le choix de ces matériaux impose une utilisation rationnelle des matières premières naturelles par essence non renouvelables. En Algérie, les matériaux les plus employés en maçonnerie sont les blocs de béton (parpaings) ou les briques de terre cuite (ce qui est de l'ordre de 15 millions de tonnes par an, à raison de 20 tonnes de briques d'argile pour un logement). En raison de leurs coûts énergétiques : fabrication du ciment et cuisson des briques d'argiles, il faut penser à minimiser cet impact. Les briques de calcaire (silico-calcaire) semblent les mieux appropriées pour se substituer à ces matériaux.

La brique silico-calcaire est obtenue par réaction hydrothermale d'un mélange chaux-sable. Les températures sont élevées dans les conditions de pression de vapeur saturante (Aitken et al., 1960). A des températures de 170 à 200° C, le quartz finement broyé, insoluble à température ambiante devient chimiquement plus actif et réagit avec la chaux éteinte " Ca(OH)_2 ", donnant ainsi des hydrosilicates de calcium solides et résistants, insolubles dans l'eau.

Le système $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ en conditions hydrothermiques est métastable, les phases nouvellement formées sont souvent instables et dépendent de la température, du rapport CaO/SiO_2 et de la durée du traitement (Taylor, 1997; Hong et al., 2004). Les phases obtenues en autoclave sont de types C-S-H plus connues sous l'appellation tobermorites à 14Å, à 11Å ou à 9Å (Jaubertie et al., 1996). Celles à 11Å sont les plus stables et se forment à des rapports Ca/Si de 0,8 à 1 (El-Hemaly et al., 1977).

Par sa composition chimique voisine de celle du ciment, le laitier granulé de haut fourneau peut constituer une alternative à la chaux dans les matériaux silico-calcaires. La méthode de refroidissement rapide lui confère une structure vitreuse métastable, il a la faculté de réagir avec la chaux dans des conditions spécifiques. Le laitier granulé possède des propriétés hydrauliques latentes, il est considéré à durcissement lent, il est peu réactif à l'égard de l'eau à la température ambiante (Alexandre et al., 1988). Une activation chimique, sulfatique ou alcaline, est nécessaire pour amorcer la germination (Gruskovnjak et al., 2008). Outre cela, le laitier peut aussi devenir réactif par activation thermique (étuvage ou autoclavage) (Barnett et al., 2006).

Dans ce travail, la chaux éteinte est en mélange avec le laitier granulé dans des compositions massiques variables, la réaction se fait à pression de vapeur saturante pour différentes températures. Le paramètre degré de broyage du laitier est étudié, il sera caractérisé par la surface spécifique Blaine. La performance mécanique est appréciée par la résistance en compression. Les analyses par diffraction X et les observations au microscope électronique à balayage (MEB) permettent d'expliquer les évolutions des phases obtenues lors de l'autoclavage.

2. MATERIAUX ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

2.1 Matériaux utilisés

2.1.1 Chaux éteinte

La chaux provient du four à chaux du Complexe Sidérurgique ArcelorMittal d'El Hadjar (Algérie). Elle est éteinte et triturée avant sa commercialisation. Sa composition chimique est exposée dans le tableau 1.

2.1.2 Laitier granulé

Le laitier granulé de haut fourneau est obtenu par trempe rapide, il est également fourni par ArcelorMittal d'El Hadjar (Algérie). Sa composition chimique est donnée dans le tableau 1. Pour apprécier sa faculté à réagir, il est broyé à des surfaces spécifiques de 2500, 3500 et 4500 cm^2/g .

2.1.3 Sable

C'est un sable siliceux de dune de la région d'El-Kala à l'extrême Est Algérien. Il est broyé jusqu'à une surface spécifique de 2325 cm²/g. Sa composition chimique (massique) est représentée dans le tableau 1.

Tableau 1. Compositions chimiques des matériaux utilisés

(% massique)	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	Ba	P.F
Laitier granulé	35,68	42,17	7,49	7,92	0,5	0,29	3,04	0,51	0,29	1,7	
Chaux éteinte	0,54	70,53	1,16	-	0,28	-	-	-	-	-	25,35
Sable	96,1	0,18	0,9	1,7	0,83	-	-	0,29	-	-	

2.2 Procédures expérimentales

Pour ce travail, les éprouvettes sont cylindriques de diamètre 50mm et d'élancement 2. Au vu des résultats d'une étude précédente (Arabi, 1988), la composition de base du mélange est fixée à 20% de chaux éteinte et 80% de sable broyé. Le mélange est humidifié avec de l'eau à raison de 10% du mélange sec. Le laitier granulé broyé à différentes surfaces spécifiques remplace partiellement la chaux éteinte. La confection des éprouvettes est réalisée par compactage à 20 MPa et le démoulage se fait par extrusion. Les échantillons sont traités dans un autoclave pour trois pressions de vapeur saturante 1,0 ; 1,5 et 1,8 MPa correspondant à des températures de 176, 190 et 204° C respectivement. La durée du traitement en autoclave est de 10 heures (2+6+2) : 2 heures de montée en température suivie d'un maintien à température constante pendant 6 heures et 2 heures de refroidissement ventilé. La résistance à la compression des échantillons traités est déterminée 2 jours après l'autoclavage.

La composition des phases obtenues après traitement à l'autoclave est déterminée par diffraction X à l'aide d'un diffractomètre de type Philips PW3710 (rayonnement Cu-K α filtré). La microstructure des produits est également examinée au microscope électronique à balayage conventionnel JEOL JSM 6400.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Résistance à la compression

Le tableau 2 présente les résultats de la résistance en compression sous l'influence des effets : taux de remplacement de la chaux éteinte par le laitier granulé, variation de la surface spécifique Blaine (SSB) du laitier et la pression de vapeur saturante dans l'autoclave.

Tableau 2. Résistance en compression (MPa)

Pression d'autoclavage (MPa)	SSB du laitier (cm ² /g)	Teneur de laitier (%)					
		0	20	40	60	80	100
1,0	2500	36,4	30,6	27,3	20,8	14,4	3,2
	3500	36,4	31,1	27,6	24,2	15,8	5,7
	4500	36,4	33,2	29,2	24,3	16,5	7,6
1,5	2500	42,4	36,1	31,4	25,0	17,3	8,0
	3500	42,4	38,3	32,9	27,0	19,9	11,2
	4500	42,4	39,2	33,8	27,5	20,7	12,7
1,8	2500	45,2	40,5	36,1	28,9	19,7	9,8
	3500	45,2	41,1	36,8	30,8	24,1	12,7
	4500	45,2	41,9	38,8	32,3	25,4	14,8

La substitution de la chaux éteinte par le laitier granulé en tant que liant entraîne une diminution progressive de la résistance à la compression. Elle est peu affectée lorsque la teneur en laitier ne dépasse pas 40% et devient significative au-delà de cette proportion.

La variation de la surface spécifique du laitier granulé contribue légèrement à l'accroissement des résistances et tout particulièrement entre 2500 et 3500 cm^2/g , l'influence s'affaiblit entre 3500 et 4500 cm^2/g (figure 1). Un broyage excessif contribue à la formation d'amas de particules qui s'attirent par des charges électrostatiques à leur surface. Ceci permet d'expliquer le faible accroissement de la résistance mécanique dans la plage de surface spécifique de 3500 à 4500 cm^2/g par rapport à celle entre 2500 à 3500 cm^2/g . Il conviendrait d'analyser ultérieurement l'utilisation de défloculants.

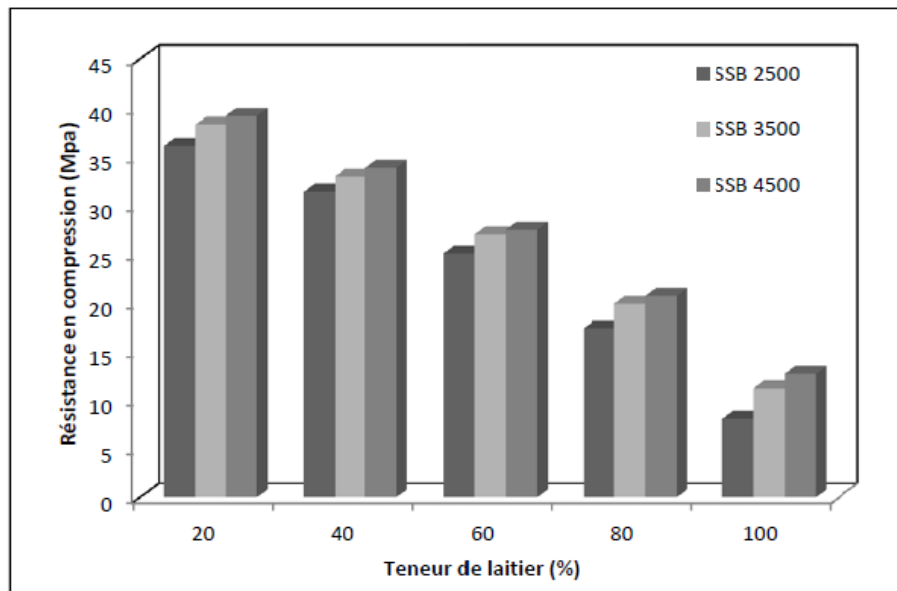


Figure 1. Évolution de la résistance en compression en fonction de la teneur du laitier granulé, échantillons traités à une pression d'autoclavage de 1,5 MPa

La température, directement liée à la pression d'autoclavage, contribue à l'activation du laitier ce qui assure une évolution intéressante de la résistance. D'autre part, le passage de la chaux en solution augmente le pH de celle-ci et, par là même, le laitier est activé dans cet environnement fortement basique. Les composants de ce laitier vont réagir entre eux tant que l'environnement sera basique mais cet environnement peut aussi s'appauvrir si les ions Ca^{++} qu'il contient sont consommés pour former avec la silice du laitier du C-S-H.

L'accroissement de la résistance mécanique est plus important dans la plage de pressions de vapeur saturante de 1,0 à 1,5 MPa que dans celle de 1,5 à 1,8 MPa (figure 2). Une augmentation de température de cure trop importante peut favoriser la rupture des phases constituées puis une recristallisation en d'autres phases de caractéristiques moindres. Ceci est constaté dans cette étude : il y a transformation de tobermorite en xonotlite.

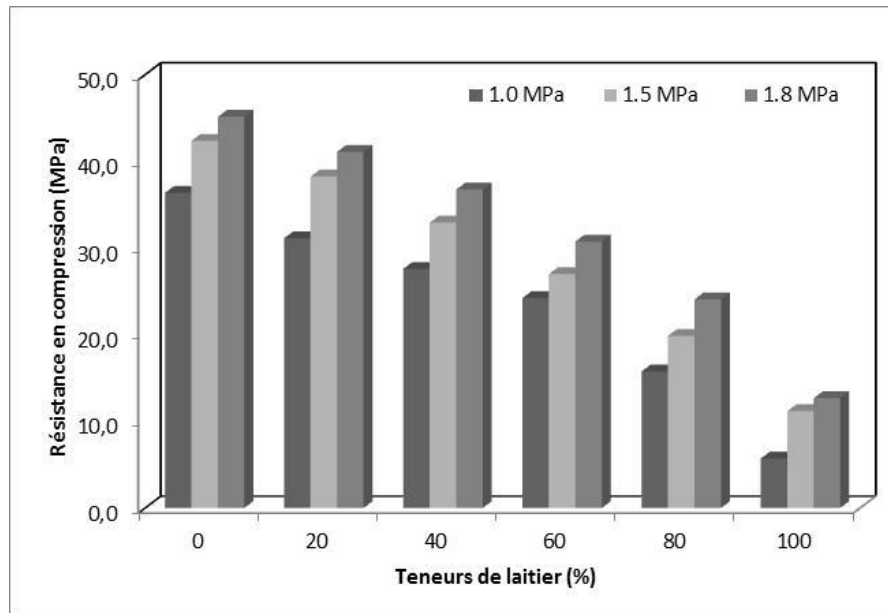


Figure 2. Évolution de la résistance en compression en fonction de la teneur du laitier granulé broyé (laitier broyé à une SSB de 3500cm²/g)

3.2 Microstructure

Les échantillons contenant 0, 40, 60 et 100% de laitier granulé de surface spécifique 3500 cm²/g et traités dans l'autoclave à la pression de vapeur saturante 1,0 et 1,8 MPa, sont analysés par diffraction de rayons X et observés au MEB.

La diffraction X (Figures 3 et 4) montre une présence notable de portlandite dans l'échantillon sans laitier. Celle-ci diminue par effet pouzzolanique lorsque le laitier remplace partiellement la chaux et elle disparaît totalement avec les mélanges de 60 et 100% en laitier. Les différentes analyses montrent qu'aux températures étudiées et en présence de laitier des phases amorphes ou mal cristallisées apparaissent, à l'exemple de la raie plus visible située à l'angle 7,8° 2θ que la DRX de l'échantillon sans laitier ne montre pas avec clarté.

L'effet de la température, i.e. pression d'autoclavage, est aussi mis en évidence, la portlandite diminue d'intensité lorsque la pression d'autoclavage passe à 1,8 MPa pour les mélanges à 0% de laitier. Ceci est probablement lié au passage en solution de la silice qui réagit avec Ca⁺⁺ pour donner de nouveaux silicates de calcium hydratés.

Les présences de tobermorite à 11Å (C₅S₆H₂O) et de xonotlite (C₆S₆H₂O) sont aussi signalées, mais les raies de diffractions de ces deux phases sont très faibles et difficilement visibles. Néanmoins, l'intensité croît avec la présence de laitier. Ces silicates de chaux hydratés sont vraisemblablement en trop faible quantité pour donner des intensités nettes, ils sont masqués par la présence de quartz (sable du mélange). Avec l'augmentation de la température d'autoclavage, la formation de la xonotlite aux dépens de la tobermorite est constatée. La présence du laitier n'a pas donné de nouvelles phases d'hydrates distinctes sur les diagrammes de diffraction X autres que la tobermorite. Cette dernière est en plus grande quantité (ou mieux cristallisée) pour l'échantillon à 100% de laitier.

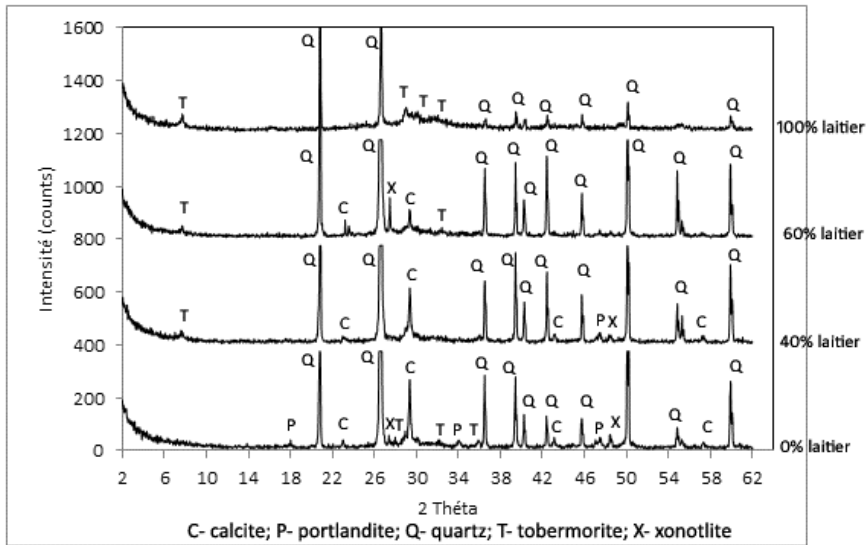


Figure 3. Diagrammes de diffraction X des échantillons autoclavés à la pression de 1.0 MPa

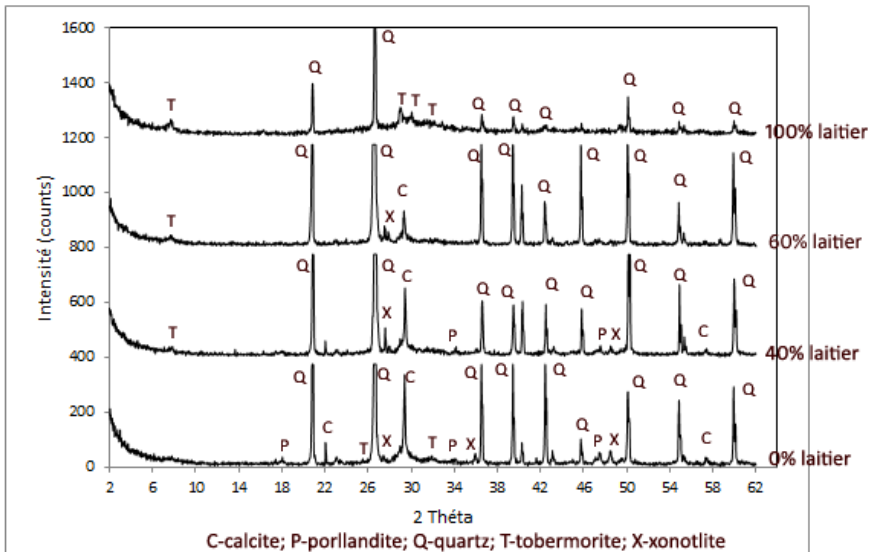


Figure 4. Diagrammes de diffraction X des échantillons autoclavés à la pression de 1.8 MPa

Les observations au microscope électronique permettent de mieux apprécier les nouvelles phases formées (Figures 5 à 8). Elles montrent la tobermorite en forme de plaquettes enchevêtrées, denses et bien cristallisées (Figure 5A) et la xonotlite de morphologie en très fines aiguilles entrelacées (Figure 5B). Ces deux aspects sont les formes habituelles de la tobermorite et la xonotlite. L'ajout de 40% de laitier en substitution de la chaux ne perturbe pas fondamentalement l'aspect de ces deux phases (Figures 6A et 6B). Par contre, avec 60% de laitier pour les températures de synthèse de 176 et 204°C, les phases obtenues montrent des clivages donnant des aspects de fibres (Figures 7A et 7B). Les fibres se forment

sur la particule de laitier et progressent dans la porosité. Enfin, avec 100% de laitier, les phases formées ont des aspects d'aiguilles, une germination semble se produire sur des particules de laitier en formant des structures fibrées avec la particularité de forme d'oursins (Figure 8A). A la température de 204° C, ces phases sont en forme d'aiguilles fines (Figure 8B), c'est le clivage des phases qui a eu lieu donnant un aspect différent des phases formées avec 40 et 60% de laitier. Les micro-analyses EDS (Energy dispersive spectrometry) pour identifier la nature des phases sont données dans les tableaux 3 et 4. Ces analyses ne permettent pas de lever l'ambiguïté : tobermorite ou xonotlite, le rapport atomique Ca/Si est voisin de 1. Les éléments atomiques relevés correspondent à la présence de C-S-H, d'autres éléments aussi, mais en quantité faible, sont présents comme Mg, K, C et Fe qui sont amenés par le laitier.

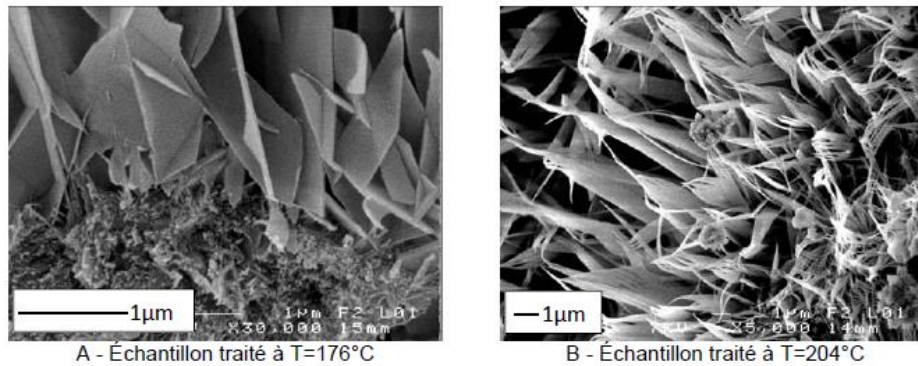


Figure 5. Observations au MEB de l'échantillon à 0% de laitier

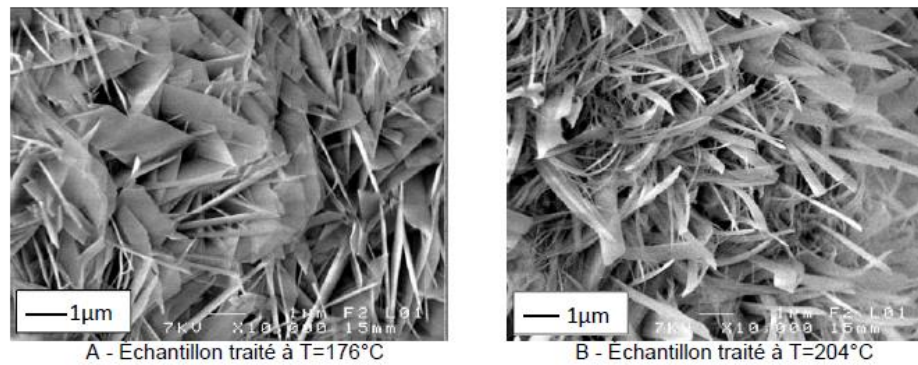


Figure 6. Observations au MEB de l'échantillon à 40% de laitier

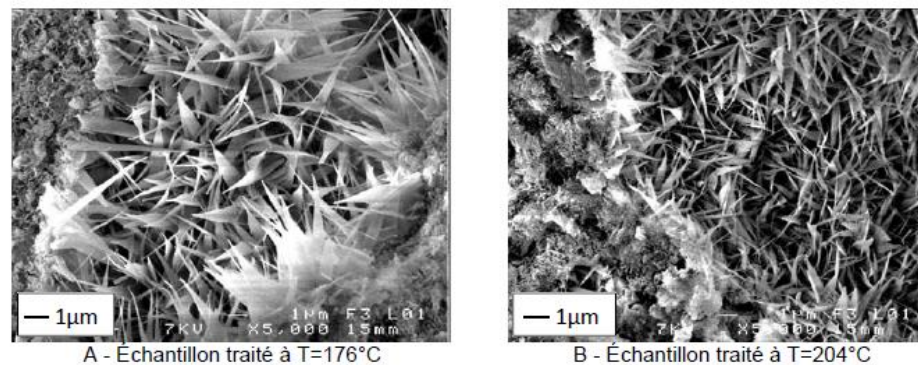


Figure 7. Observations au MEB de l'échantillon à 60% de laitier

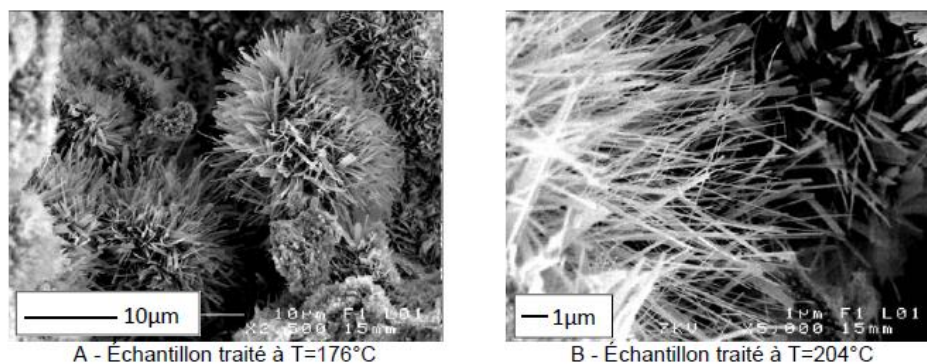


Figure 8. Observations au MEB de l'échantillon à 100% de laitier

Tableau 3. Analyse par EDS des phases obtenues à la température de 176° C

Elément	Echantillons							
	0% de laitier		40% de laitier		60% de laitier		100% de laitier	
	% masse	% atomique	% masse	% atomique	% masse	% atomique	% masse	% atomique
O K	53,78	70,71	34,16	52,55	51,19	55,53	57,70	73,54
Al K	1,34	1,04	3,07	2,80	2,87	1,85	3,10	2,34
Si K	20,90	15,65	21,77	19,08	9,96	6,16	16,88	12,26
Ca K	23,99	12,59	40,04	24,59	13,66	5,91	20,76	10,56
Mg K	-	-	0,96	0,97	1,76	1,26	1,55	1,30
C K	-	-	-	-	20,15	29,11	-	-
K K	-	-	-	-	0,41	0,18	-	-

Tableau 4. Analyse par EDS des phases obtenues à la température de 204° C

Elément	Echantillons							
	0% de laitier		40% de laitier		60% de laitier		100% de laitier	
	% masse	% atomique	% masse	% atomique	% masse	% atomique	% masse	% atomique
O K	56,31	72,77	58,96	74,26	35,93	52,10	45,26	63,72
Al K	0,68	0,52	2,37	1,77	3,75	3,23		
Si K	20,52	15,11	21,10	15,14	40,36	33,34	15,09	12,10
Ca K	22,49	11,60	17,28	8,69	14,84	8,59	34,45	19,36
Mg K	-	-	-	-	1,13	1,08	5,21	4,82
Fe K	-	-	-	-	3,99	1,66	-	-
K K	-	-	0,29	0,15	-	-	-	-

4. CONCLUSIONS

La complexité du système $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ en réaction hydrothermale et à pression de vapeur saturante est très largement abordée depuis de nombreuses années. La présence du laitier, de structure quasi entièrement amorphe dans des conditions similaires, ne dégage pas de nouvelles phases d'hydrates autres que celles connues en conditions similaires.

Les résistances mécaniques sont étroitement liées à la composition des mélanges. La présence de chaux s'avère indispensable pour la formation des C-S-H et pour l'activation du laitier. L'augmentation de la température de synthèse n'est pas un facteur très influent pour l'amélioration des résistances (dans le domaine de cette étude). Elle agit beaucoup plus sur les morphologies des phases, la transformation de la tobermorite dense en xonotlite en forme de lattes déchiquetées.

L'amélioration des résistances mécaniques par l'accroissement de la finesse de mouture du laitier n'est pas aussi perceptible avec des quantités faibles de laitier (20% du mélange total). En pareils cas, celle-ci ne fait qu'accroître le coût du broyage. Mais il serait judicieux d'analyser l'effet éventuel d'adjuvants de défloculation.

L'investigation des phases par la diffraction X est rendue difficile par la présence du quartz (bien cristallisé et des intensités qui masquent les autres phases). Cependant, les photos MEB les mettent plus nettement en évidence.

Les formes habituelles de la tobermorite et la xonotlite sont bien distinctes et ne sont pas perturbées par la présence du laitier. Celui-ci contient dans sa composition des éléments atomiques comme Al, Fe, K, Mg et Na qui sont amenés en plus grande quantité. Leur présence modifie les domaines de synthèse et de stabilité de ces phases.

5. Remerciements

Les auteurs expriment leurs remerciements à Joseph Le Lannic et à Francis Gouttefangeas (CMEBA, Université Rennes1) pour leur assistance dans la réalisation des essais au MEB.

6. Références

- Aitken A. et Taylor H.F.W. (1960), Hydrothermal reactions in lime-quartz pastes, *J. Appl. Chem*, 10: 7-15.
- Alexandre J. et Sebilleau J.L. (1988), *Le laitier de haut-fourneau : élaboration, traitements, propriétés, emplois*, C.T.P.L. (Ed), Paris
- Arabi N. (1988), *Etude des briques silico-calcaires à base de laitier granulé*, Thèse de Magister, Université d'Annaba, Algérie.
- Barnett S.J., Soutsos M.N., Millard S.G. et Bungey J.H. (2006) Strength development of mortars containing ground granulated blast-furnace slag: Effect of curing temperature and determination of apparent activation energies, *Cem. Concr. Res*, 36 : 434 – 440.
- El-Hemaly S. A. S., Mitsuda T. et Taylor H. F. W. (1977), Synthesis of normal and anomalous tobermorite, *Cem. Concr. Res*. 7: 429–432.
- Gruskovnjak A., Lothenbach B., Winnefeld F., Figi R., Ko S.C., Adler, M. et Mäder U. (2008), Hydration mechanisms of super sulphated slag cement, *Cem. Concr. Res*, 38: 983–992
- Hong S.Y. et Glasser F.P. (2004), Phase relations in the CaO–SiO₂–H₂O system to 200°C at saturated steam pressure, *Cem. Concr. Res*, 34: 1529–1534
- Jauberthie R., Temimi M. et Laquerbe M. (1996), Hydrothermal transformation of tobermorite gel to 10 Å tobermorite, *Cem. Concr. Res*, 26 (9): 1335-1339
- Taylor H.W.F. (1997), *The Chemistry of Cement*, 2nd ed. Thomas Telford, London.